

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国(国内): KR, US.

of treating (W) in a vacuumizing-enabled treating vessel (22), a reduction gas supplying process (70) and a tungsten gas supplying process (72) for supplying a tungsten-containing gas are alternately repeated with a purge process (74), for supplying an inert gas while vacuumizing, intervened therebetween to thereby form an initial tungsten film (76). Therefore, an initial tungsten film can be formed as a nucleation layer high in film thickness uniformity; and, accordingly, when main tungsten films are subsequently deposited, it is possible to restrict voids and volcanoes as large as adversely affecting characteristics despite the small diameter of a buried hole, and provide good burying characteristics.

(57) 要約:

埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供する。

真空引き可能になされた処理容器(22)内にて被処理体Wの表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程(70)とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程(72)とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程(74)を介在させて、交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜(76)を形成する。これにより、膜厚均一性の高い核付け層としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。

## 明 細 書

## タングステン膜の形成方法

## 技術分野

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面にタングステン膜を形成する方法に関する。

## 背景技術

一般に、半導体集積回路の製造工程においては、被処理体である半導体ウエハ表面に配線パターンを形成するために或いは配線間等の凹部やコンタクト用の凹部を埋め込むためにW（タングステン）、WSi（タングステンシリサイド）、Ti（チタン）、TiN（チタンナイトライド）、TiSi（チタンシリサイド）、Cu（銅）、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（タンタルオキサイド）等の金属或いは金属化合物を堆積させて薄膜を形成することが行なわれている。そして、上記した各種の薄膜の内、比抵抗が小さく、膜付け温度も小さくて済む等の理由からタングステン膜が多用されている。この種のタングステン膜を形成するには、原料ガスとしてWF<sub>6</sub>（六フッ化タングステン）を用い、これを水素、シラン、ジクロルシラン等により還元することにより、タングステン膜を堆積させている。

上記タングステン膜を形成する場合には、密着性の向上、下層のシリコン層との反応の抑制等の理由から、ウエハ表面にTi膜、TiN膜、或いは両者の積層膜が下地膜となるバリヤ層として薄く且つ均一に形成されており、このバリヤ層上に上記タングステン膜を堆積させることになる。

ここで凹部等の埋め込みを行う場合には、埋め込み性を良好にするためにシランよりも還元性が弱い水素ガスが主として用いられるが、この際、未反応のWF<sub>6</sub>により上記バリヤ層がアタックされてバリヤ層とフッ素が反応して体積的に膨張し、上方へ突状に突き出たボルケーノが発生したり、埋め込み穴にボイドが発生したりする場合がある。

これを、図13を参照して説明する、図13はボルケーノとボイドが発生して

いる埋め込み穴を示す断面図である。半導体ウエハWの表面にコンタクトホール等の埋め込み穴2があり、この埋め込み穴2の内面を含めた表面に、例えばTi/TiN膜よりなるバリヤ層4が予め形成されている。そして、この状態でWF<sub>6</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを同時に供給してタングステン膜6を堆積させて埋め込みを行うと、WF<sub>6</sub>中のフッ素がバリヤ層中へ拡散し、特に裏面部のとバリヤ層4のTiとフッ素が反応することによって埋め込み穴2近辺を基点としてタングステン膜6が突起状に堆積してその突起部の先端部がタングステン膜6の応力によってボルケーノ8が発生したり、また、埋め込み穴2内には空洞状のボイド10が発生したりする。

そして、上記ボルケーノ8等の発生を防止するために、最初に水素ガスに代えて、これよりも還元力の強いシランを用いて僅かな厚さ、例えば300～500Å程度だけタングステン膜の核付け層を形成し、その後、この核付け層を起点としてH<sub>2</sub>ガスとWF<sub>6</sub>ガスにより主たるタングステン膜を堆積することも行われていたが、この場合には、下地膜であるバリヤ層4の表面コンタミ等によって核付け層が均一にできない場合があった。

そこで、上記核付け層を形成する先立って、シランのみを単独で所定時間だけ供給してこの一部が分解する程度の低温、例えば400℃程度でシランの反応中間体(SiH<sub>x</sub>: x<4)をウエハ表面に吸着させ、これを起点として上記核付け層を成長させることも行われている。図14A～14Fはこのような方法を用いてタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程を示す図である。

まず、図14Aに示すように、埋め込み穴2内の内面を含んだウエハ表面全体にバリヤ層4が形成されているウエハWに対して、シラン(SiH<sub>4</sub>)を単独で供給してウエハWの表面に上記SiH<sub>x</sub>である反応中間体12を付着させるイニシエーション処理を行う(図14A及び図14B)。そして、次に、先に説明したように、所定の時間だけWF<sub>6</sub>ガスとSiH<sub>4</sub>ガスとを、図14Cに示すように同時に供給して、上記反応中間体12を起点としてタングステン膜を堆積させることにより、核付け層14を形成する(図14D)。

次に、図14Eに示すように、WF<sub>6</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを同時に供給することにより、図14Fに示すように主となるタングステン膜16を堆積させて埋め込

み穴を埋め込む。

ところで、上記ウエハ表面に形成されているバリヤ層 4 を形成する際には、この時のステップカバレジを上げるために一般的には Ti の有機化合物ソースを用いているが、この中に含まれる炭素成分がバリヤ層 4 に含まれることになり、これが原因となって上記イニシエーション処理を行っても炭素成分が露出する表面により反応中間体の付着が不均一となって核付け層 1 4 が不均一に形成され、核付け層 1 4 自体のステップカバレジが悪くなり、結果的に主タングステン膜の埋め込み性が悪く、ボイド、ボルケーノ等が形成される、といった問題があった。

また、上記核付け層 1 4 の厚さが、主たるタングステン層 1 6 を含めた全体のタングステン膜の厚さに対して占める割合がそれ程大きくない場合に問題は生じないが、微細化によって主タングステン膜の厚さに対するこの核付け層 1 4 の厚さの占める割合が無視し得なくなる程大きくなると、上記核付け層 1 4 のステップカバレジの悪さに起因して無視し得ない大きさのボイドが発生してしまう、といった問題もあった。

以上のような問題は、半導体製造の微細化及び薄膜化が更に進んで埋め込み穴の内径が例えば  $0.2\ \mu\text{m}$  以下になると、特に深刻な問題となって顕在化してきた。

### 発明の開示

本発明は以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性の良好なタングステン膜の形成方法を提供することにある。

本発明のタングステン膜の形成方法は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガス供給をしつつ真空引きするパージ工程を介在させて、交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするものである。

これにより、膜厚均一性の高い核付け膜としての初期タングステン膜を形成することが可能となり、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステングス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させ、前記還元ガス供給工程と前記タングステングス供給工程と前記パージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステングス供給工程を交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにすることができる。

本発明によれば、還元ガス供給工程とタングステングス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被服されるガスの量を一定に保つことができる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくなるように設定することができる。

本発明によれば、実質的に従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に反応中間体を付着させて表面を活性化させることが可能となる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの供給時間を他の還元ガス供給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべての還元ガス供給工程とタングステングス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステングス供給

給工程を交互に繰り返し行うようにして初期タングステン膜を形成するようにすることができる。

本発明によれば、最初の還元ガス供給工程が従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を果たし、かつ、還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御することにより、ウエハ（被処理体）の温度や被服されるガスの量を一定に保つことができる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、前記初期タングステン膜を形成した後、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することにより主タングステン膜を形成する主タングステン膜形成工程を行うようにすることができる。

本発明によれば、たとえ埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン膜形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することによりパッシベーションタングステン膜を形成するパッシベーションタングステン膜形成工程を行うようにすることができる。

本発明によれば、上記パッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、初期タングステン膜の厚みが薄い場合に主タングステン膜を形成する際にWF<sub>6</sub>の攻撃によってボルケーノを発生させるが、パッシベーションタングステン膜を形成することで、初期タングステン膜が保護され、より一層、埋め込み特性を改善することが可能となる。

本発明のタングステン膜の形成方法は、前記初期タングステン膜の形成工程と前記パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に同一とすることができる。

また、本発明のタングステン膜の形成方法は、前記主タングステン膜形成工程において、前記パッシベーションタングステン膜形成工程と比較してプロセス圧



力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方を実質的に高く設定することができる。

また、本発明のタングステン膜の形成方法は、前記タングステン含有ガスは、 $WF_6$ ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つとすることができる。

また、本発明のタングステン膜の形成方法は、前記還元ガスは、 $H_2$ ガス、シラン ( $SiH_4$ )、ジシラン ( $Si_2H_6$ )、ジクロルシラン ( $SiH_2Cl_2$ )、ジボラン ( $B_2H_6$ )、ホスフィン ( $PH_3$ ) の内のいずれか1つとすることができる。

また、本発明のタングステン膜の形成方法は、前記タングステン含有ガスは  $WF_6$ ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程では  $SiH_4$ ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程では  $H_2$ ガスとすることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るタングステン膜の形成方法を実施する熱処理装置を示す断面構成図である。

図2Aは、還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程の間にパージ工程を介在させたガスの供給態様を示す図である。

図2Bは、図2Aのガスの供給態様において、最初の還元ガス供給工程の還元ガス分圧・供給時間のパラメータを大きくしたガスの供給態様を示す図である。

図2Cは、図2Bのガスの供給態様において、初期タングステン膜形成工程と主タングステン膜形成工程の間にパッシベーションタングステン膜形成工程を介在させたガスの供給態様を示す図である。

図2Dは、図2Aのガスの供給態様において、初期タングステン膜形成工程と主タングステン膜形成工程の間にパッシベーションタングステン膜形成工程を介在させたガスの供給態様を示す図である。

図3Aは、シャワーヘッド部内に拡散板を設けている場合の拡散処理容器内におけるシラン ( $SiH_4$ ) の分圧の分布状態を示す図である。

図3 Bは、シャワーヘッド部内に拡散板を設けていない場合の拡散処理容器内におけるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) の分圧の分布状態を示す図である。

図4は、半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の一例を示す拡大断面図である。

図5は、半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の他の一例を示す拡大断面図である。

図6は、シランのパラメータ ( $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ) と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフである。

図7は、 $\text{WF}_6$ のパラメータ ( $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ) と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフである。

図8は、ガス供給の1サイクル当たりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフである。

図9は、 $\text{WF}_6$ ガスのパラメータ ( $\text{Torr} \cdot \text{sec}$ ) と1セル当たりのボルケーノの発生個数との関係を示したグラフである。

図10 Aは、従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す図面代用写真である。

図10 Bは、本発明方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す図面代用写真である。

図11は、タングステン膜の抵抗値の温度依存性を示すグラフである。

図12は、ウエハ表面のF濃度 (拡散量) プロファイルを示すグラフである。

図13は、ボルケーノとボイドが発生している埋め込み穴を示す断面図である。

図14 Aは、埋め込み穴内の内面を含んだウエハ表面全体にバリア層が形成されているウエハWにタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

図14 Bは、 $\text{SiH}_x$ である反応中間体が付着しているウエハWにタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

図14 Cは、反応中間体を起点として核付け層を堆積させるところの、ウエハWにタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

図14 Dは、核付け層が形成されている状態のウエハWにタングステンにより

埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

図 1 4 E は、核付け層が形成されている状態のウエハ W に還元ガスとタングステン含有ガスとを供給して埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

図 1 4 F は、主タングステン膜が形成された状態のウエハ W にタングステンにより埋め込み穴を埋め込む時の工程の一例を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係るタングステン膜の形成方法の一実施例を添付図面に基いて詳述する。

図 1 は本発明に係るタングステン膜の形成方法を実施する熱処理装置を示す断面構成図、図 2 A～図 2 D は各ガスの供給態様を示す図、図 4 は半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の一例を示す拡大断面図、図 5 は半導体ウエハの表面に堆積したタングステン膜の他の一例を示す拡大断面図である。

まず、本発明方法を実施する熱処理装置について説明すると、この熱処理装置 2 0 は、例えば断面が略円筒形状のアルミニウム製の処理容器 2 2 を有している。処理容器 2 2 内の天井部には流量制御された処理ガスとして例えば各種の成膜ガスやキャリアガス等を、選択的に導入するためのシャワーヘッド部 2 4 が O リング等のシール部材 2 6 を介して設けられており、この下面に設けた多数のガス噴射口 2 8 から処理空間 S に向けて成膜ガスを噴射するようになっている。尚、このシャワーヘッド部 2 4 内には、複数の拡散孔 2 5 を有する 1 枚、或いは、複数枚の拡散板 2 7 を設けて、ここに導入されたガスの拡散を促進するようにした構造のものもある。

この処理容器 2 2 内には、処理容器底部より起立させた円筒状のリフレクタ 3 0 上に、例えば L 字状の 3 本の保持部材 3 2（図 1 では 2 本のみ記す）を介して被処理体としての半導体ウエハ W を載置するための載置台 3 4 が設けられている。

この載置台 3 4 の下方に複数本、例えば 3 本の L 字状のリフトピン 3 6（図示例では 2 本のみ記す）が上方へ起立させて設けられており、このリフトピン 3 6 の基部は、上記リフレクタ 3 0 に形成した縦長挿通孔（図示せず）を挿通して、リング部材 3 8 に共通に接続されている。そして、このリング部材 3 8 を処理容

器底部に貫通して設けられた押し上げ棒４０により上下動させることにより、上記リフトピン３６を載置台３４に貫通させて設けたリフトピン孔４２に挿通させてウエハＷを持ち上げ得るようになっている。

上記押し上げ棒４０の容器底部の貫通部には、処理容器２２において内部の気密状態を保持するために伸縮可能なベローズ４４が介設され、この押し上げ棒４０の下端はアクチュエータ４６に接続されている。

また、処理容器２２の底部の周縁部には、排気口４８が設けられ、この排気口４８には図示しない真空ポンプに接続された排気通路５０が接続されており、処理容器２２内を所定の真空度まで真空引きし得るようになっている。また、処理容器２２の側壁には、ウエハを搬出入する際に開閉されるゲートバルブ５２が設けられる。

図示しないが、処理容器２２内には圧力を測定する真空計（Capamamometer）が設けられており、排気通路５０には処理容器２２内の圧力を調整する圧力調節弁（Auto Pressure Control Valve）が設けられている。

また、載置台３４の直下の処理容器底部には、石英等の熱線透過材料よりなる透過窓５４がＯリング等のシール部材５６を介して気密に設けられており、この下方には、透過窓５４を囲むように箱状の加熱室５８が設けられている。この加熱室５８内には加熱手段として例えば複数の加熱ランプ６０が反射鏡も兼ねる回転台６２に取り付けられており、この回転台６２は、回転軸を介して加熱室５８の底部に設けた回転モータ６４により回転される。従って、この加熱ランプ６０より放出された熱線は、透過窓５４を透過して薄い載置台３４の下面を照射して、これを加熱し、更にこの載置台３４上のウエハＷを間接的に加熱し得るようになっている。このように加熱ランプ６０を用いることによって、ウエハＷの昇温速度を非常に速くすることができる。

次に、以上のように構成された装置を用いて行われる本発明方法について説明する。

まず、処理容器２２の側壁に設けたゲートバルブ５２を開いて図示しない搬送アームにより処理容器２２内にウエハＷを搬入し、リフトピン３６を押し上げることによりウエハＷをリフトピン３６側に受け渡す。そして、リフトピン３６を、

押し上げ棒40を下げることによって降下させ、ウエハWを載置台34上に載置する。このウエハWの表面には、埋め込み穴2の内面も含めて前工程にてすでに下地膜としてTi/TiN膜のようなバリヤ層4が形成されている(図14A参照)。

次に、図示しない処理ガス源から処理ガスとして所定の成膜ガスやキャリアガス等を、後述するようなガス供給態様でシャワーヘッド部24へ所定量ずつ供給して、これを下面のガス噴射孔28から処理容器22内へ略均等に供給する。これと同時に、排気口48から内部雰囲気を吸引排気することにより処理容器22内を所定の圧力に真空引きしつつ、且つ載置台43の下方に位置する加熱手段の各加熱ランプ60を回転させながら駆動し、熱エネルギーを放射する。

放射された熱源は、透過窓54を透過した後、載置台34の裏面を照射してこれを加熱する。この載置台34は、前述のように例えば1mm程度と非常に薄いことから迅速に加熱され、従って、この上に載置してあるウエハWを迅速に所定の温度まで加熱することができる。供給された成膜ガスは所定の化学反応を生じ、タングステン膜の薄膜がウエハ表面の前面に堆積して形成されることになる。

ここで、図2A～図2Dを参照して各ガスの供給態様を具体的に説明する。

図2A～図2Dでは3種類のガス供給態様が示されており、各態様において、キャリアガスとして例えばAr、N<sub>2</sub>ガスが、流量を一定にして、或いは必要に応じて流量を変えながら、連続的に供給されている。また、同様に、処理容器22内も、一連の工程の間、連続的に真空引きされている。

ここでは、タングステン含有ガスとしてはWF<sub>6</sub>ガスを用い、還元ガスとしてはH<sub>2</sub>ガス、或いはこのH<sub>2</sub>ガスよりも還元力の強いSiH<sub>4</sub>ガスを用いている。

まず、図2Aに示すガス供給態様は、還元ガスであるSiH<sub>4</sub>ガスを供給する還元ガス供給工程70とタングステンガスであるWF<sub>6</sub>ガスを供給するタングステンガス供給工程72とを、これらの両工程の間に不活性ガスとしてのキャリアガスを供給しつつ真空引きするパージ工程74を介在させて、交互に複数回繰り返し行うようにして初期タングステン膜76(図4参照)を形成している。すなわち、SiH<sub>4</sub>ガスの供給とWF<sub>6</sub>ガスの供給を交互に繰り返し行い、それらの繰り返し工程の間にパージ工程74を介在させることにより、初期タングステ

ン膜形成工程を行う。そして、この初期タングステン膜形成工程の最後は還元ガス供給工程 70 で終了している。この点は、図 2 B～図 2 D においても同じである。

このようにして、初期タングステン膜 76 を形成したならば、次に、還元ガスとして今度は  $\text{SiH}_4$  ガスに代えて  $\text{H}_2$  ガスを用し、この  $\text{H}_2$  ガスとタングステン含有ガスである  $\text{WF}_6$  ガス、その他の不活性ガス、例えば  $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$  ガスとを同時に供給することにより主タングステン膜 78 を形成する主タングステン膜形成工程 80 を行い、埋め込み穴 2 を主タングステン膜 78 で完全に埋め込む。

ここで、初期タングステン膜形成工程において、或る還元ガス供給工程 70 から次の還元ガス供給工程 70 までの期間を 1 サイクルとすると、図 2 A の場合には 3 サイクル行っているが、このサイクル数は特に限定されない。

ここで、各還元ガス供給工程 70 の期間  $T_1$ 、及び各タングステングス供給工程 72 の期間  $T_2$  はそれぞれ 1～30 秒で、好ましくは 3～10 秒であり、また、パージ工程 74 の期間  $T_3$  は 0～30 秒で、好ましくは 0～10 秒である。また、上記パージ工程は、真空引きのみを行なうようにしてもよい。

好ましくは、還元ガス供給工程 70 とタングステングス供給工程 72 とパージ工程 74 を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧 (Total Pressure) が一定になるように制御する。ガスの全圧を一定にすることにより、ウエハ (被処理体) の温度や被服されるガスの吸着量を一定に保つことができるからである。前記ガスの全圧の制御は、処理容器 22 に取り付けられた真空計によって処理容器 22 内の圧力を測定し、その圧力が一定になるように排気通路 50 に取り付けられた圧力調節弁を調整することにより行う。

ここで、パージ工程 74 の時間について評価を行ったので、その結果について説明する。

図 3 A、図 3 B は、処理容器内におけるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) の分圧の分布状態を示す図であり、図 3 A はシャワーヘッド部 24 内に拡散板 27 を設けている場合を示し、図 3 B はシャワーヘッド部 24 内に拡散板を設けていない場合を示す。図中、横軸は、ウエハ中心からの半径方向への距離を表している。ここでは、 $\text{SiH}_4$  の供給停止の直後、数秒 (0～3 秒) のパージを行った時のウエハ上の残

留  $\text{SiH}_4$  の分圧を測定している。

図 3 A, 図 3 B から明らかなように、シャワーヘッド部内に分散板を設けた方 (図 3 A) が早目に低い分圧となり、図 3 A に示す場合には、略 1.5 秒程度のパージ工程を行うことで  $\text{SiH}_4$  の分圧を  $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  程度まで低下させることができ、また、図 3 B に示す場合は略 3 秒程度のパージ工程を行うことで  $\text{SiH}_4$  の分圧を  $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  程度まで低下させることができることが判明する。

従って、シャワーヘッド部の構造に関係なく、少なくとも 3 秒程度のパージ工程を行えば、残留シランの分圧を略ゼロにして気相反応による影響を無視することが可能となる。

また、図 2 A に戻って、ここでの  $\text{SiH}_4$  ガスや  $\text{WF}_6$  ガスの流量は比較的少量にしてそれらの分圧比を小さくする。更には、プロセス温度も例えば  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  で、好ましくは  $250 \sim 450^\circ\text{C}$  と、低めに設定する。また、初期タングステン膜の 1 サイクルの膜厚は  $1 \sim 50 \text{ \AA}$  で、好ましくは  $3 \sim 20 \text{ \AA}$  が形成される。

また、主タングステン膜形成工程 80 の時間は形成すべき膜厚に依存する。ここでは  $\text{WF}_6$  ガスの流量、 $\text{H}_2$  ガスの流量を共に多くし、且つプロセス圧力、プロセス温度も少し上げて成膜レートを大きく設定する。

これにより、ウエハ W の表面には、初期タングステン膜 76 が比較的均一に且つ良好に付着して堆積することになる、この初期タングステン膜 76 は、図 14 C 中の核付け層 14 として機能するものであり、従って、この上に主タングステン膜 78 を埋め込み性が良好な状態で堆積させることが可能となる。

また、図 2 B に示すガス供給態様は、上記図 2 A に示すガス供給態様の内で、繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程 70 A において、還元ガスの分圧 (Torr) と供給時間 (sec) との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程 70 の上記パラメータ (Torr · sec) よりも大きくなるように設定している。ここでは、この  $\text{SiH}_4$  ガスの流量を変えないで最初の還元ガス供給工程 70 A の期間 T4 を長く、例えば  $1 \sim 120$  秒で好ましくは  $30 \sim 90$  秒行うことによってパラメータ (Torr · sec) 値を大きくしている。

このように、最初の $\text{SiH}_4$ ガスの供給工程のみを例えば長く行うことによって、先に図14Bを参照して説明したように、ウェハWの表面に対してイニシエーション処理が行われることになって、この表面に $\text{SiH}_x$ である反応中間体が付着することになる。従って、この上に堆積されることになる上記初期タングステン膜76を一層膜厚の均一性良く形成することが可能となる。

また、図2Cに示すガス供給態様では、上記図2Bに示す供給態様の中で、主タングステン膜形成工程80の直前に、パッシベーションタングステン膜82（図5参照）を形成するパッシベーションタングステン膜形成工程84を行っている。このパッシベーションタングステン膜形成工程84では、主タングステン膜形成工程80と同じガス種、すなわち $\text{WF}_6$ ガスと $\text{H}_2$ ガスとを用いており、ただし、タングステン含有ガスの流量比を、主タングステン膜形成工程80の場合よりも小さく設定している。このパッシベーションタングステン膜形成工程84の期間T5は、例えば3～90秒で好ましくは10～60秒である。

また、図2Dに示すガス供給形態では、上記図2Aに示す供給形態の中で、主タングステン膜形成工程80の直前に連続するようにパッシベーションタングステン膜形成工程84を行っている。

このように、このパッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベーション膜として機能し、これにより、主タングステン膜を形成する際の $\text{WF}_6$ のFの拡散によるTi膜へのダメージを抑制し、より一層、埋め込み特性を改善することが可能となる。

ここで、図2Cのガス供給態様における、各プロセス条件について説明する。

最初の還元ガス供給工程70Aにおけるガス比、 $\text{SiH}_4$ /キャリアガス=90sccm/8550sccmであり、プロセス圧力は80Torr（10640Pa）、プロセス時間T4は60秒である。この時のプロセス温度に関して、上限値はボルケーノの発生を回避したり、ステップカバレジの向上を考慮して200～500℃で好ましくは250～450℃である。

また、この時の $\text{SiH}_4$ ガスの分圧と供給時間との積のパラメータ（Torr・sec）に関して、ボルケーノの発生を回避するために10～300（Torr・sec）、好ましくは30～200（Torr・sec）である。



初期タングステン形成工程において、第2回以降の還元ガス供給工程70におけるガス比、 $\text{SiH}_4$ /キャリアガス=90 sccm/3900 sccm、期間T1は5秒であり、プロセス圧力は7.5 Torr (998 Pa)、プロセス温度は200~500℃で、好ましくは250~450℃である。この時の上記パラメータに関して、膜厚を飽和させる必要性から0.1~10 (Torr·sec) で、好ましくは、0.2~5 (Torr·sec) である。

また、タングステングス供給工程72におけるガス比、 $\text{WF}_6$ /キャリアガス=30 sccm/3900 sccm、期間T2は5秒であり、プロセス圧力は7.5 Torr (998 Pa)、プロセス温度は200~500℃で、好ましくは250~450℃である。この時の上記パラメータ ( $\text{WF}_6$ ガスの分圧×供給時間) に関しては、ボルケーノの発生を回避するため膜厚を飽和させる必要性から0.01~0.6 (Torr·sec) で、好ましくは0.04~0.5 (Torr·sec) である。

ここで、還元ガス供給工程70及びタングステングス供給工程72について細部に説明すると、図6は略280℃におけるシランのパラメータ (Torr·sec) と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフであり、パラメータが0.2以上では膜厚は略飽和しているのに対して、0.2よりも小さいと膜厚はパラメータの大きさに依存するが、全体として所定の厚さの初期タングステン膜76を形成するためには、1サイクルで形成できる膜厚を安定化させる範囲であれば、パラメータを0.1~10、好ましくは0.2~5に設定することにより、種々のプロセス条件の範囲で膜厚は飽和し安定化させることができる。

図7は略280℃における $\text{WF}_6$ のパラメータ (Torr·sec) と1サイクル当たりに形成される膜厚との関係を示すグラフであり、パラメータが0.04以上では膜厚が略飽和しているのに対して、0.04よりも小さいと膜厚はパラメータの大きさに依存するが、上記したように、1サイクルで形成される膜厚を安定化させるためには、パラメータを0.01~10、好ましくは0.04~5に設定する。

また、図8はガス供給の1サイクル当たりに形成される膜厚の温度依存性を示すグラフである。ここでは、 $\text{SiH}_4$ と $\text{WF}_6$ とを交互に90回 (90サイク

ル) 供給した場合の1サイクル当たりの膜厚を示している。また、横軸には、実際のウエハ温度をとっている。

このグラフから明らかなように、ウエハ温度が100℃以下ではW膜が堆積されず、200～300℃まではW膜の成膜速度は、温度の上昇と共に緩やかに増大し、その後、300℃以上では温度の上昇と共に、成膜速度は急激に増大していることが判明する。従って、ウエハ温度(プロセス温度よりもやや低い)は、膜厚の観点からは100℃以上に設定するのがよいことが判る。

また、図9はWF<sub>6</sub>ガスのパラメータ(Torr・sec)と1セル当たりのボルケーノの発生個数との関係を示したグラフである。ここで1セルとは約5万個のコンタクトホールが含まれる集合体をいう。このグラフによれば、パラメータが0.5以下ではボルケーノの発生はゼロであるが、0.5よりも大きくなると、発生するボルケーノの数が略比例的に増加するが、種々のプロセス条件の範囲でWF<sub>6</sub>ガスのパラメータは、0.01～0.6で、好ましくは0.04～0.5である。この初期タングステン膜76の厚さは、埋め込み穴2の内径にもよるが、例えば10～200Å程度であり、好ましくは20～150Å程度である。

次に、パッシベーションタングステン膜形成工程84においては、ガス比、WF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>/キャリアガス=15sccm/1800sccm/3600sccmであり、プロセス圧力は7.5Torr(998Pa)、プロセス温度は200～500℃で、好ましくは250～450℃、プロセス時間T5は3～90秒で、好ましくは10～60秒である。この時のWF<sub>6</sub>ガスの分圧はボルケーノの発生を回避する上から0.001～0.5Torr(66.5Pa)で、好ましくは0.005～0.2Torr(26.6Pa)である。従って、パッシベーションタングステン膜形成工程は、反応律速の範囲内でWF<sub>6</sub>の流量を低くして形成するのが効果的である。

また、パッシベーションタングステン膜82の厚さは、埋め込み穴2の内径にもよるが、ボルケーノの発生を回避すると共に或る程度以上のステップカバレジを得るために、10～200Å程度、好ましくは20～150Å程度の範囲内に設定するのがよい。

また、このパッシベーションタングステン膜形成工程84では、先の初期タン

グステン膜形成工程と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方を実質的に同一に設定する。これにより、両工程間の移行を円滑に、且つ短時間で行うことができる。

また、主タングステン膜形成工程 80 においては、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレッジ及び成膜レートを得るためにガス比、 $WF_6/H_2$ /キャリアガス = 90 sccm/750 sccm/3000 sccm であり、プロセス圧力は 40 Torr (5320 Pa)、プロセス温度は 300~500℃で、好ましくは 350~450℃である。ここで、プロセス圧力は、ボルケーノの発生を回避するために、20~200 Torr (2660~26600 Pa) の範囲内、プロセス温度の上限値は、ボルケーノの発生を回避しつつ或る程度以上のステップカバレッジ及び成膜レートを得るために 300~500℃で、好ましくは 350~450℃程度である。

また、 $WF_6$ ガスの分圧に関しては、下限値はステップカバレッジを或る程度高くするために 0.4 Torr (53 Pa) 程度であり、上限値はボルケーノの発生を回避するためにプロセス圧力が 40 Torr 以下の時には 2.0 Torr (266 Pa) 程度である。更には、 $WF_6/H_2$ のガス比に関しては、ステップカバレッジをある程度高くし、ボルケーノを回避する上で 0.01~1 で、好ましくは 0.1~0.5 である。

また、この主タングステン膜形成工程 80 では、パッシベーションタングステン膜形成工程 84 と比較して、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方を実質的に高く設定する。これにより、主タングステン膜形成工程 80 における成膜レートを上げるようにする。特に、ここでは、両工程間において、プロセス温度を 350℃から 400℃まで上昇させているが、この温度上昇期間においてもタングステン膜を形成させて、処理速度を上げるのがよい。

図 2 C に示すような本発明方法を用いて実際に埋め込みを行った所、図 10 A、図 10 B に示すような結果を得た。

図 10 A、10 B は本発明方法と従来方法により埋め込まれた埋め込み穴の断面を示す写真であり、図 10 A に示す従来方法の場合には、埋め込み穴中にボイドが発生して好ましくない結果であるが、図 10 B に示す本発明の方法の場合に

は、埋め込み穴中にボイドが発生しておらず、良好な埋め込み特性を得ることができた。尚、この時の埋め込み穴の内径は $0.13\mu\text{m}$ であった。従って、微細ホールが $0.13\mu\text{m}$ 以上の場合は特に効果がある。更に $0.13\mu\text{m}$ 以下の微細ホールにも有効であった。

また、膜厚を $100\text{\AA}$ と $300\text{\AA}$ とに変えて成膜した時のタングステン膜表面を電子顕微鏡で観察して表面粗さを測定したところ、従来のCVD法で成膜した場合には、表面粗さは膜厚が $100\text{\AA}$ から $300\text{\AA}$ に増加するに従って増大していた。これに対して、本発明方法の場合には、表面粗さは膜厚によらずに略安定して滑らかな表面を保っていることが判明した。

この時、併せて抵抗値も測定したので、その評価結果について図11を参照して説明する。

図11はタングステン膜の抵抗値の温度依存性を示すグラフである。図中、aは従来のCVD法（プロセス温度 $\approx 400^\circ\text{C}$ ）によるタングステン膜を示し、bはプロセス温度 $280^\circ\text{C}$ の本発明方法によるタングステン膜を示し、cはプロセス温度 $380^\circ\text{C}$ の本発明方法によるタングステン膜を示す。

このグラフから明らかなように、本発明方法による膜b、cは従来のCVD法で形成された膜aと比べて約2～4倍高い抵抗値を有することがわかる。これは、本発明方法により形成された膜b、cの結晶子の大きさが従来方法の場合よりも2～4倍小さいためと考えられる。また、本発明方法により形成された膜b、cでも、より高い温度で形成された膜程高い抵抗値を有することが判る。これは、高温で形成された膜ほど高濃度のSiを含有するためと考えられる。

そして、最後に、ウエハ表面において拡散したF（フッ素）濃度の評価を行ったので、その評価結果について説明する。

図12はウエハ表面のF濃度（拡散量）プロファイルを示すグラフである。ここではW膜（タングステン膜）よりも下方に向けて、TiN膜、Ti膜、 $\text{SiO}_2$ 膜が順次形成されているウエハを用いている。

このグラフから明らかなように、本発明方法のW膜中のF濃度は $1 \times 10^{17} \text{atms/cc}$ であり、従来のCVD法によるW膜中のF濃度は $3 \times 10^{17} \text{atms/cc}$ であって、本発明のW膜中のFの拡散量が略1/3程度に抑制されており、これによ

り高いバリア性を有することが確認できた。

上記実施例では、還元ガスとして水素とシランを用いたが、これに代えて、ジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、ジクロルシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )、ジボラン ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )、ホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) 等を用い、これらを適宜組み合わせてもよい。この場合、主タングステン膜形成工程 80 よりも、初期タングステン膜形成工程において、より還元力の大きなガスを用いるのがよい。

更には、上記初期タングステン膜形成工程、パッシベーションタングステン膜形成工程及び主タングステン膜形成工程において、同一の還元ガスを用いてもよい。

また、ここでは初期タングステン膜形成工程に  $\text{SiH}_4$  を用いたが、これに代えてプラズマを利用して、或いは紫外線を利用して発生させた  $\text{H}_2$  ラジカル (活性種) を用いてもよい。

また、タングステン含有ガスとしては WF 6 ガスに限定されず、有機系のタングステンソースガスを用いてもよい。

また、本実施例では、被処理体として半導体ウエハを例にとって説明したが、これに限定されず、LCD 基板、ガラス基板等にも適用できるのは勿論である。

以上説明したように、本発明のタングステン膜の形成方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

本発明によれば、膜厚均一性の高い格付け層としての初期タングステン膜を形成することができ、従って、この後に主たるタングステン膜を堆積させた時に、例えば埋め込み穴の径が小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制することができる。

本発明によれば、実質的に従来方法のイニシエーション処理と同様な機能を持たせて被処理体の表面に反応中間体を附着させて表面を活性化させることができる。

本発明によれば、半導体デバイスの微細化が進む上で例えば埋め込み穴の径が  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下と小さくても、特性に悪影響を与える程の大きさのボイドの発生やボルケーノの発生を抑制でき、埋め込み特性を改善することができる。

本発明によれば、パッシベーションタングステン膜が、いわゆるパッシベシ

ヨン膜として機能し、より一層、埋め込み特性を改善することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、

還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させて、交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

2. 真空引き可能になされた処理容器内にて被処理体の表面にタングステン膜を形成するに際して、

還元ガスを供給する還元ガス供給工程とタングステン含有ガスを供給するタングステンガス供給工程とを、前記両工程の間に不活性ガスを供給しつつ真空引きするパージ工程を介在させ、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程と前記パージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とするタングステン膜の形成方法。

3. 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの分圧と供給時間との積よりなるパラメータを、他の還元ガス供給工程のパラメータよりも大きくなるように設定したことを特徴とする請求項1に記載のタングステン膜の形成方法。

4. 前記繰り返される還元ガス供給工程の内の最初の還元ガス供給工程において、還元ガスの供給時間を他の還元ガス供給工程の供給時間よりも長くなるように設定し、すべての還元ガス供給工程とタングステンガス供給工程とパージ工程を通して還元ガスとタングステン含有ガスと不活性ガスの全圧が一定になるように制御して、前記還元ガス供給工程と前記タングステンガス供給工程を交互に繰り返す行うようにして初期タングステン膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1に記載のタングステン膜の形成方法。

5. 前記初期タングステン膜を形成した後に、前記タングステン含有ガス

と前記還元ガスとを同時に供給することにより主タングステン膜を形成する主タングステン膜形成工程を行うようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

6. 前記初期タングステン膜を形成する工程と前記主タングステン膜を形成する工程との間に、前記タングステン含有ガスの流量比が前記主タングステン膜形成工程の場合よりも小さい状態で、前記タングステン含有ガスと前記還元ガスとを同時に供給することによりパッシベーションタングステン膜を形成するパッシベーションタングステン膜形成工程を行うようにしたことを特徴とする請求項5記載のタングステン膜の形成方法。

7. 前記初期タングステン膜の形成工程と前記パッシベーションタングステン膜形成工程とは、プロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に同一であることを特徴とする請求項6記載のタングステン膜の形成方法。

8. 前記主タングステン膜形成工程では、前記パッシベーションタングステン膜形成工程と比較してプロセス圧力とプロセス温度の内、少なくともいずれか一方が実質的に高く設定されていることを特徴とする請求項6記載のタングステン膜の形成方法。

9. 前記タングステン含有ガスは、 $WF_6$ ガスと有機タングステンソースガスの内のいずれか1つであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

10. 前記還元ガスは、 $H_2$ ガス、シラン( $SiH_4$ )、ジシラン( $Si_2H_6$ )、ジクロルシラン( $SiH_2Cl_2$ )、ジボラン( $B_2H_6$ )、ホスフィン( $PH_3$ )の内のいずれか1つよりなることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。

11. 前記タングステン含有ガスは $WF_6$ ガスであり、前記還元ガスは、初期タングステン膜の形成工程では $SiH_4$ ガスであり、前記パッシベーションタングステン膜の形成工程と前記主タングステン膜形成工程では $H_2$ ガスであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のタングステン膜の形成方法。



1/13

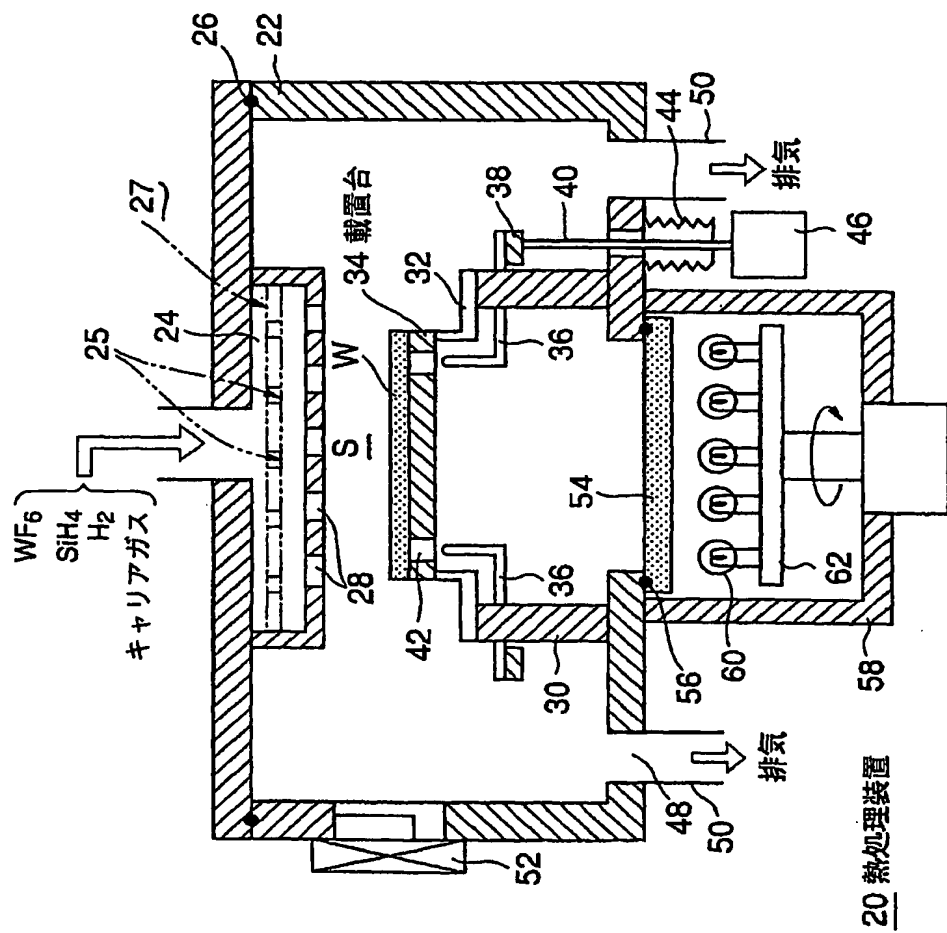
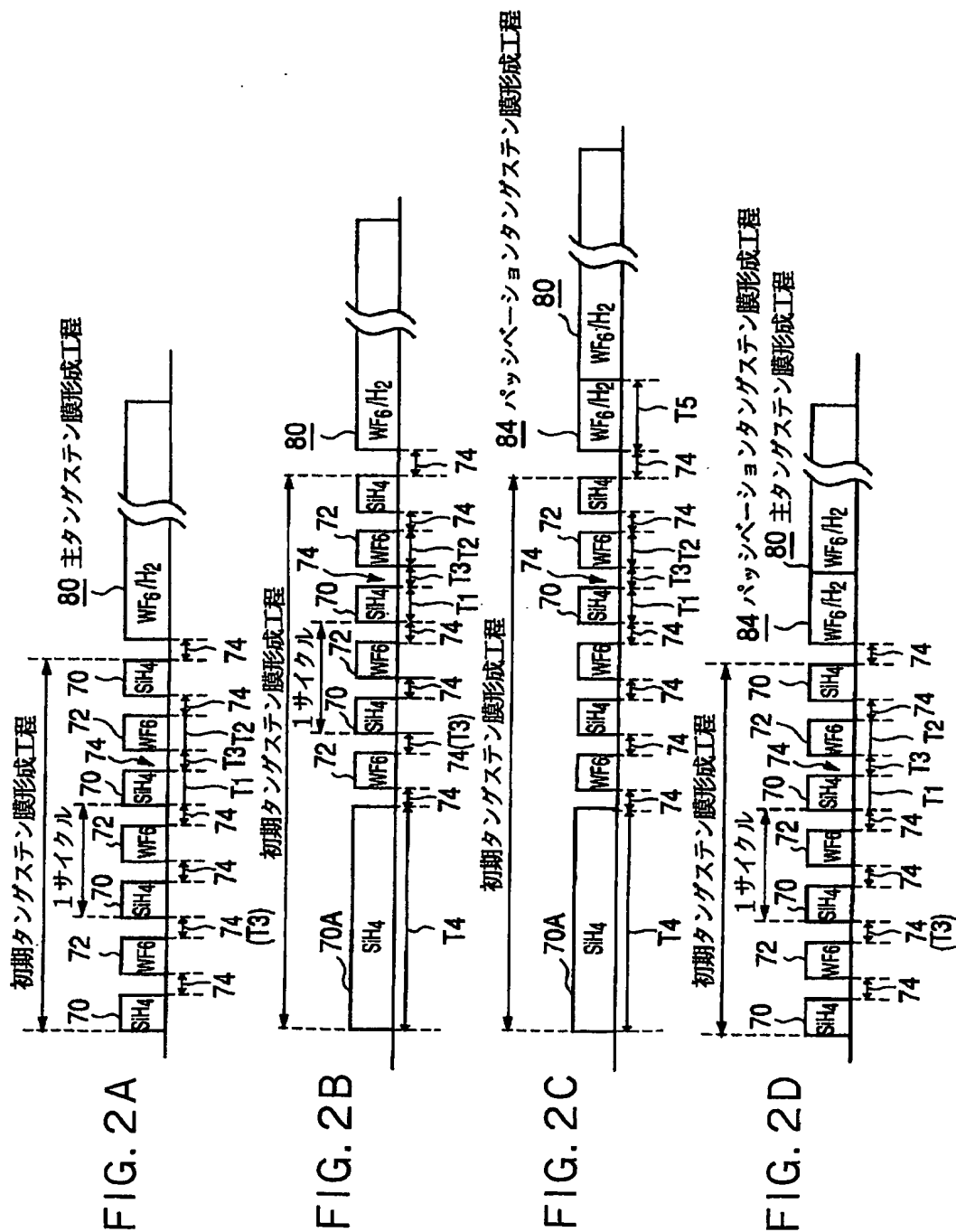


FIG. 1

2/13



差替え用紙 (規則26)

3/13

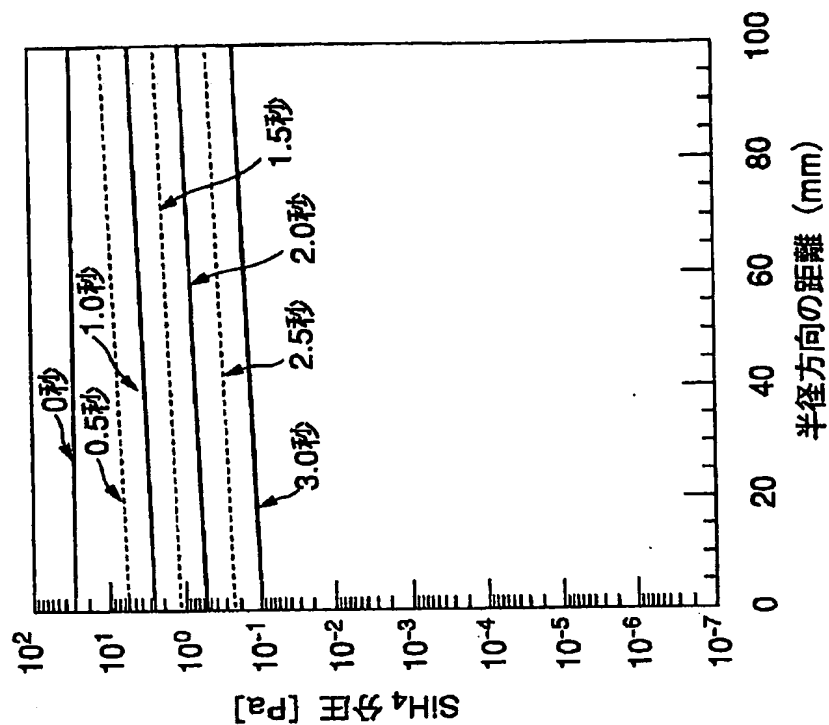


FIG. 3B

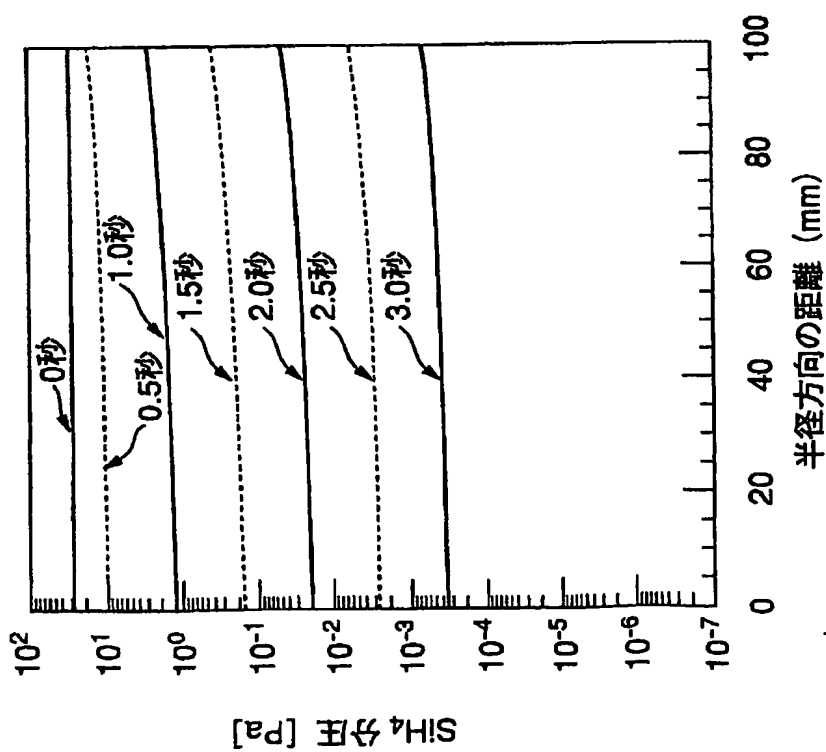


FIG. 3A

4/13

主タングステン膜  
78

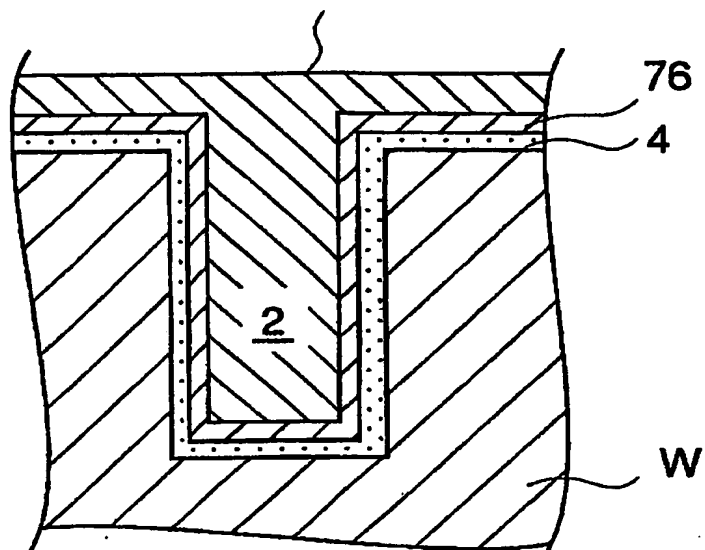


FIG. 4

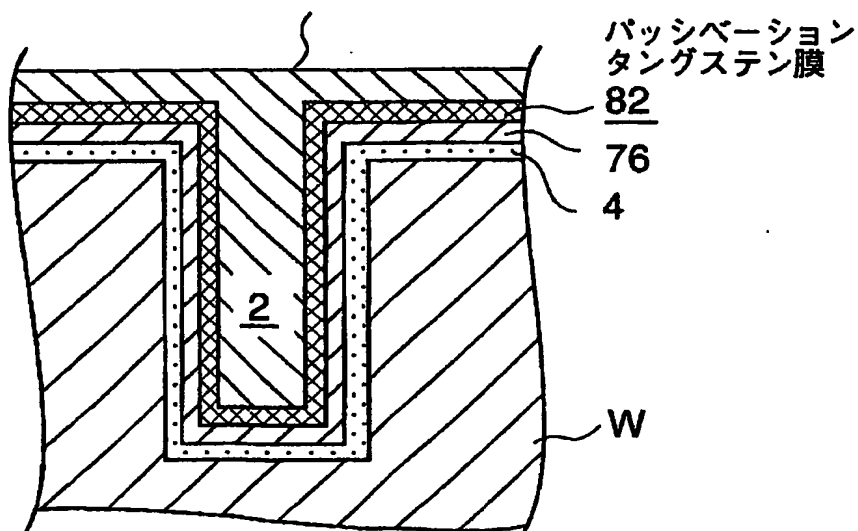
78

FIG. 5

5/13

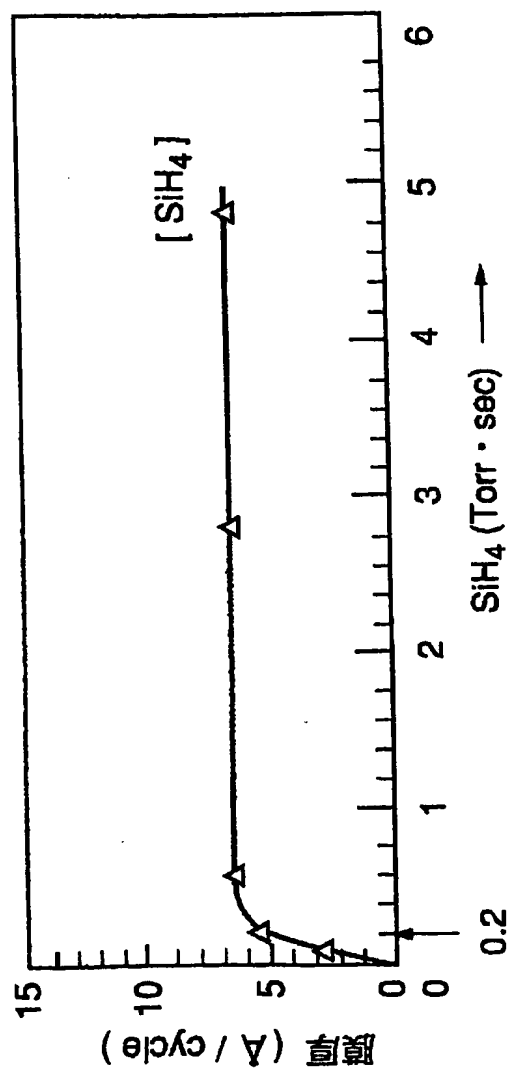


FIG. 6

6/13

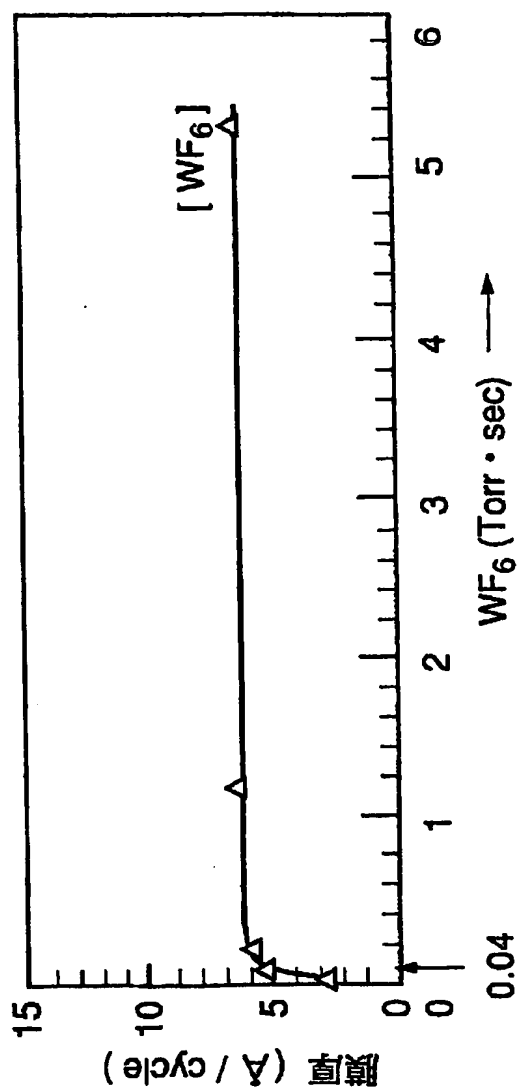


FIG. 7

7/13

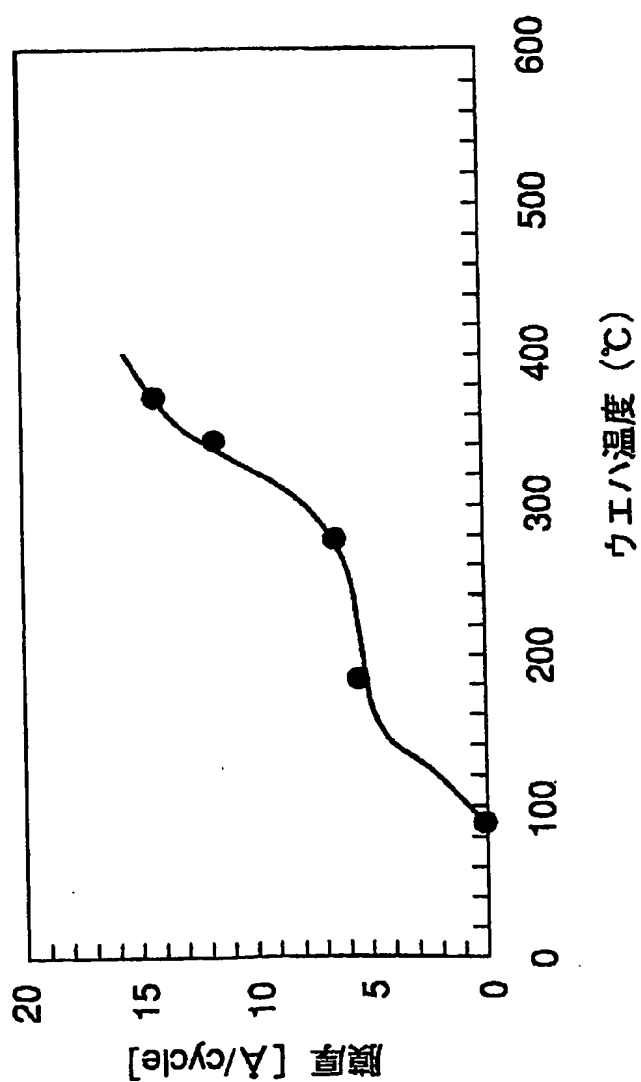


FIG. 8

8/13

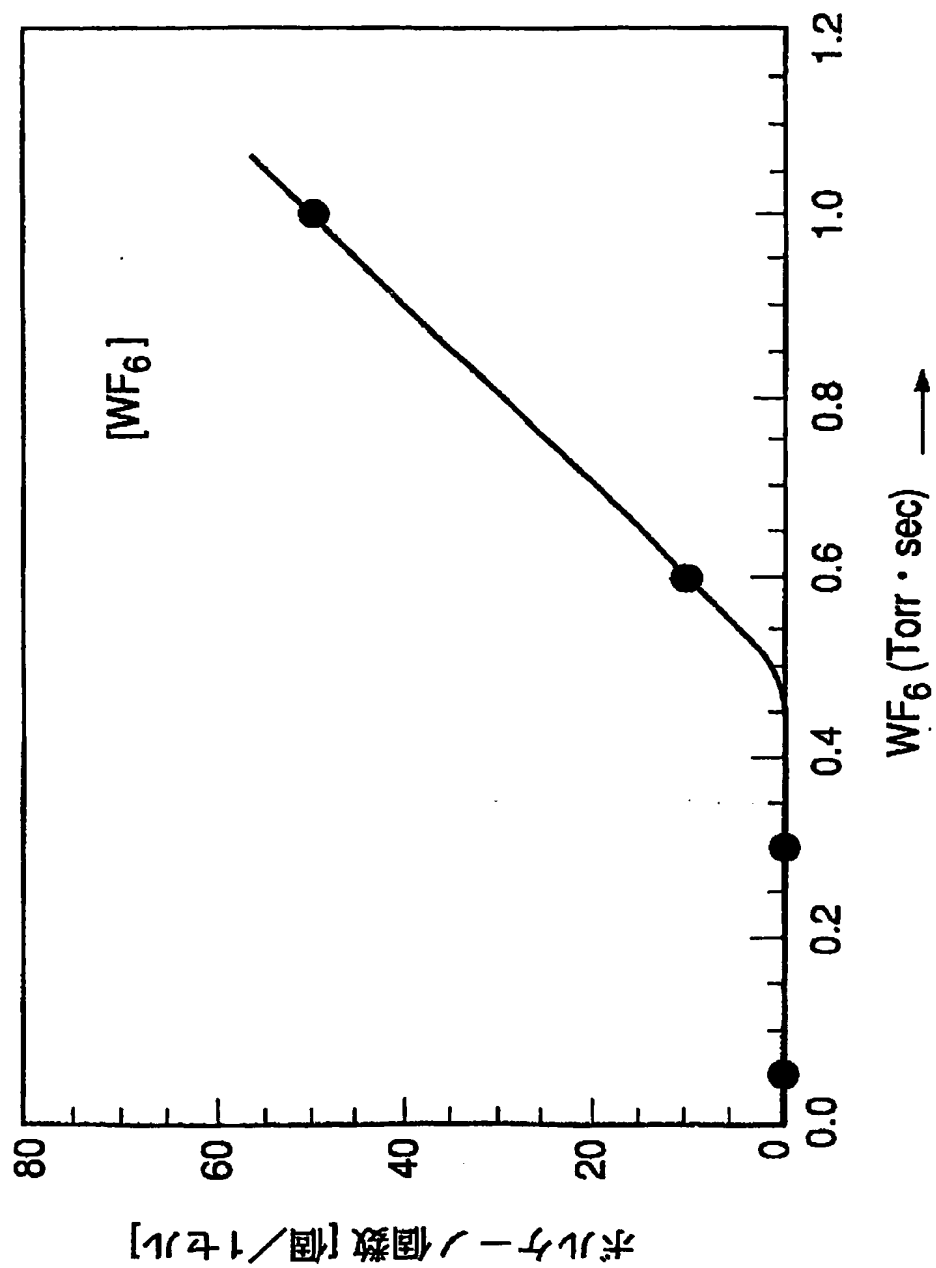


FIG. 9



9/13

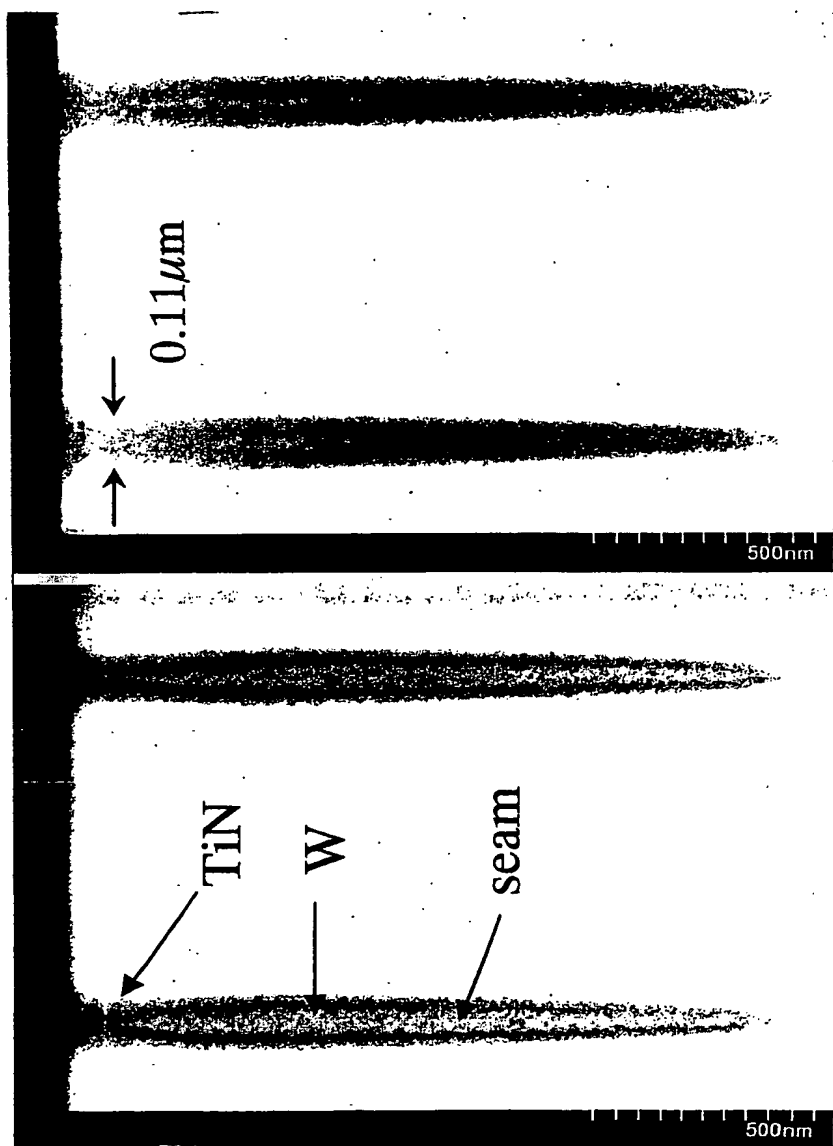


FIG. 10B

FIG. 10A

差替え用紙(規則26)

10/13

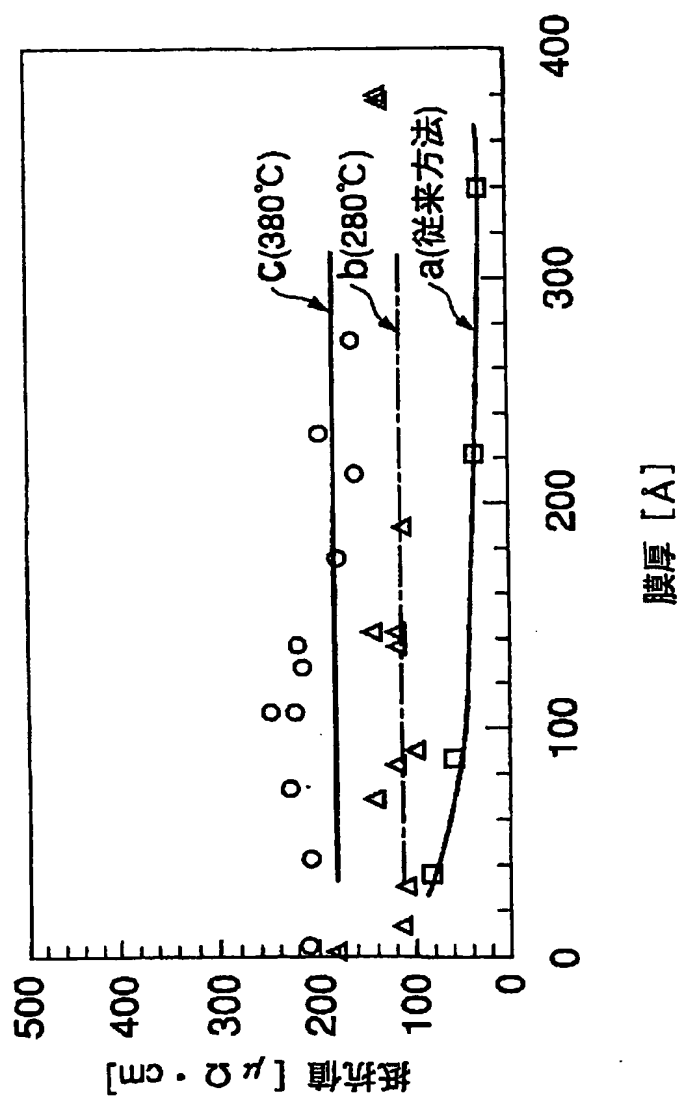


FIG. 11

11/13

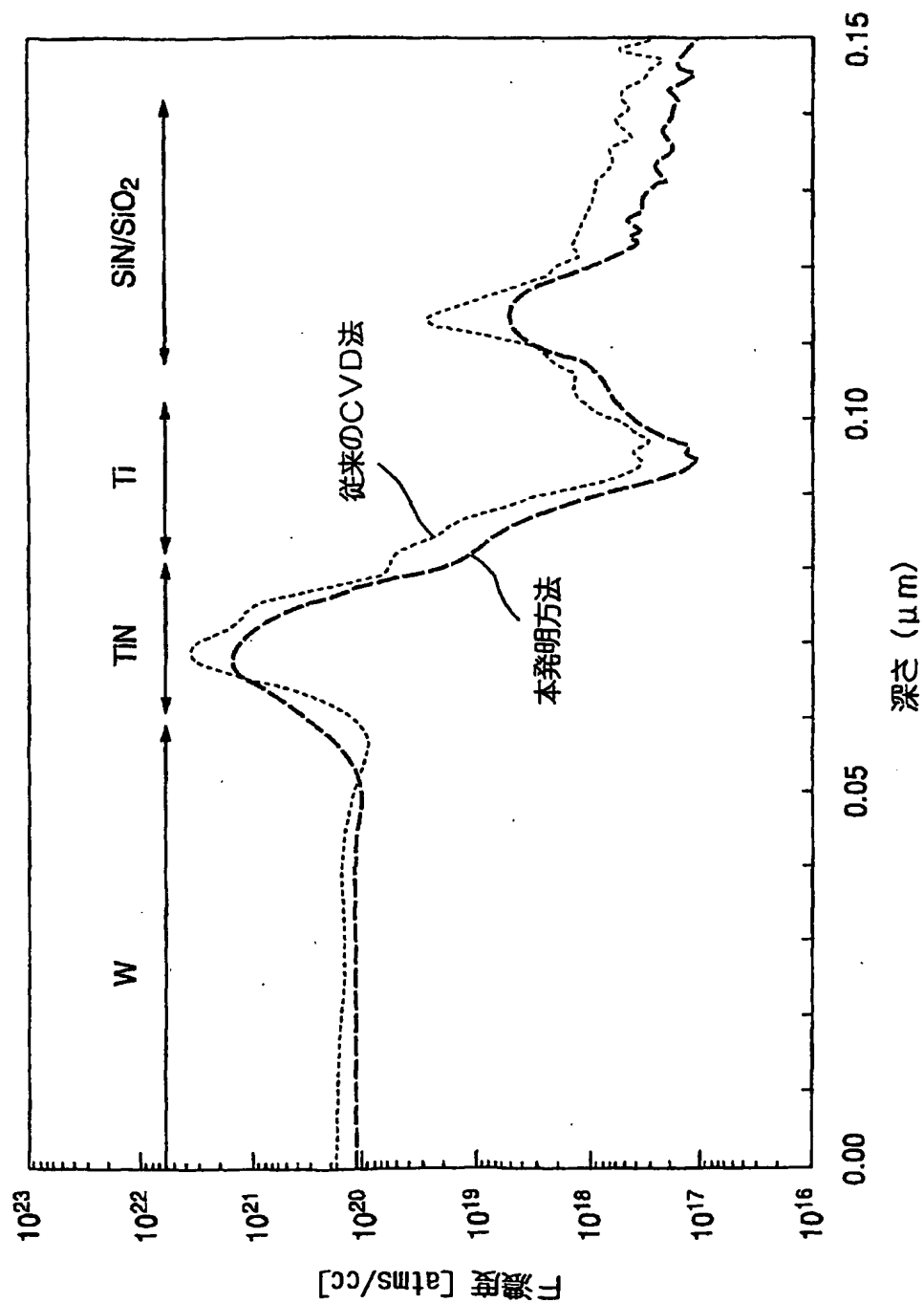


FIG. 12

12/13

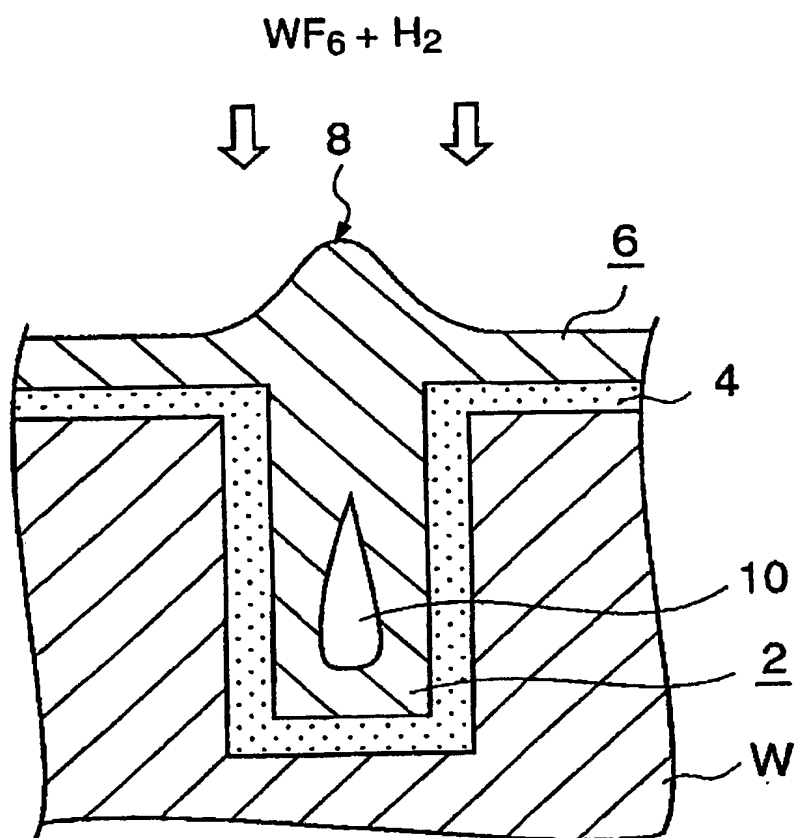


FIG. 13

